

539.871

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



17 JUN 2005



(43) Date de la publication internationale  
5 août 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/065297 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01B 25/37

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003779

(22) Date de dépôt international :  
17 décembre 2003 (17.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/16310 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. -  
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AUPAIX,  
Nicole [FR/FR]; 13, rue des Ebisaires, F-78370 Plaisir  
(FR). DUPUIS, Dominique [FR/FR]; 11, rue Louis  
Couperin, F-60800 Crépy-en-Valois (FR).

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Direction de la  
Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306  
Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: EXFOLIATE STRUCTURED ZIRCONIUM PHOSPHATE, PRECURSORS OF SAID PHOSPHATE, METHOD FOR  
THE PRODUCTION AND USE THEREOF IN MACROMOLECULAR-MATERIAL-BASED COMPOSITIONS

(54) Titre : PHOSPHATE DE ZIRCONIUM A STRUCTURE EXFOLIEE, PRECURSEURS DE CE PHOSPHATE, PROCEDE  
DE PREPARATION ET UTILISATION DANS DES COMPOSITIONS A BASE DE MATERIAUX MACROMOLECULAIRES

(57) Abstract: The invention relates to an exfoliate structured zirconium phosphate characterized in that it is embodied in the form  
of a gel containing a maximum 1000 ppm organic compounds or a gel devoid of organic compounds which are chemically linked to  
phosphate. Said phosphate is obtained by a method wherein an aqueous dispersion is formed from a crystallized zirconium phos-  
phate; a quantity of sodium compound is added to said dispersion whereby the NA/P ratio is more than 0.5; an acid is added in order  
to obtain a gel or a solid compound which is placed once more in water and which results in a gel. The phosphate can be used in the  
preparation of macromolecular-material-based compositions in order to improve the properties thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui est caractérisé en ce qu'il se présente sous  
la forme d'un gel dont la teneur en composés organiques est d'au plus 1000ppm ou d'un gel exempt de composés organiques liés  
chimiquement au phosphate. Ce phosphate est obtenu par un procédé dans lequel on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate  
de zirconium cristallisé; on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur  
à 0,5, on ajoute enfin un acide ce par quoi on obtient soit un gel, soit un composé solide qui est remis dans l'eau et qui donne un  
gel. Le phosphate peut être utilisé dans la préparation de compositions à base de matériaux macromoléculaires pour améliorer leurs  
propriétés.

WO 2004/065297 A1

PHOSPHATE DE ZIRCONIUM A STRUCTURE EXFOLIEE, PRECURSEURS  
DE CE PHOSPHATE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION  
DANS DES COMPOSITIONS A BASE DE MATERIAUX  
MACROMOLECULAIRES

5

La présente invention concerne un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui se présente sous la forme d'un gel, des précurseurs de ce phosphate, son procédé de préparation et son utilisation dans des compositions à base de matériaux macromoléculaires.

Pour modifier les propriétés thermomécaniques des matériaux macromoléculaires, il est connu d'utiliser des particules minérales. Il est ainsi possible de modifier, par exemple, le module des matériaux, la résistance au choc, la ductilité, la stabilité dimensionnelle, la température de déformation sous charge, la résistance à l'abrasion ou le pouvoir abrasif. Dans certains cas, comme les latex, on cherche aussi à améliorer les caractéristiques de reprise d'eau et de perméabilité à la vapeur d'eau des matériaux.

Il est connu de renforcer les matériaux macromoléculaires, et en particulier les matériaux thermoplastiques, par des particules plaquettaires d'épaisseur nanométrique. De telles particules peuvent par exemple être obtenues par exfoliation à partir d'un composé minéral à structure lamellaire. C'est le cas par exemple pour les particules obtenues à partir de montmorillonite. Pour cela, la montmorillonite, qui présente une structure lamellaire, est traitée par un agent organique de gonflement, qui s'intercale entre les lamelles et les écarte les unes des autres, afin de favoriser leur exfoliation. L'agent organique comprend souvent un groupement ammonium, et au moins une chaîne relativement longue. Les ammoniums préférés sont les ammoniums quaternaires.

On connaît aussi l'utilisation de particules plaquettaires obtenues par exfoliation à partir d'un composé à base de phosphate de zirconium à structure lamellaire. Le composé à structure lamellaire est traité par un agent de gonflement organique, avant incorporation dans le matériau à renforcer, afin d'assurer son exfoliation, exfoliation qui est importante pour l'amélioration des propriétés thermomécaniques du matériau dans lequel il est introduit.

L'utilisation d'agents de gonflement organiques présente toutefois des inconvénients. Ceux-ci peuvent en effet détériorer la qualité des matériaux macromoléculaires dans lesquels ils sont utilisés. Ils peuvent induire des

difficultés lors de l'incorporation des particules ou lors de la mise en forme des matériaux. Enfin, ces agents sont généralement malodorants, ce qui rend leur manipulation désagréable, ou nécessite de forts investissements pour s'affranchir de l'odeur.

5 L'objet de l'invention est de proposer des composés exfoliés qui ne contiennent pas de produits organiques afin d'éliminer les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Dans ce but, l'invention concerne, selon une premier mode de réalisation, un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui est caractérisé en ce qu'il  
10 se présente sous la forme d'un gel dont la teneur en composés organiques est d'au plus 1000ppm.

L'invention couvre aussi, selon un second mode de réalisation, un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel exempt de composés organiques liés  
15 chimiquement au phosphate.

L'invention concerne encore en tant que précurseur du produit précédent un phosphate de zirconium et de sodium qui est caractérisé en ce qu'il présente un rapport Na/P supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.

20 L'invention concerne aussi, encore en tant que précurseur, un phosphate de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente, par analyse RMN du solide, des déplacements à -19ppm et au moins un autre déplacement compris entre -20ppm et -23ppm et un diagramme de diffraction RX avec des pics à 10,66, 5,32 et 7,65.

25 L'invention concerne aussi un procédé de préparation du phosphate de zirconium à structure exfoliée précité, qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
- 30 - (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement soit d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement soit au moins égal à 0,8;
- (c) on ajoute ensuite un acide, ce par quoi on obtient soit un gel, soit un composé solide qui est remis dans l'eau et qui donne un gel.

35 L'invention concerne enfin l'utilisation du phosphate de zirconium décrit plus haut dans la préparation de compositions à base de matériaux macromoléculaires.

Outre le fait de ne pas contenir de produits organiques, le phosphate de zirconium de l'invention présente l'avantage d'améliorer les caractéristiques de reprise d'eau et de perméabilité à la vapeur d'eau des matériaux du type latex notamment.

5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Le produit de l'invention est un phosphate de zirconium, qui répond plus particulièrement à la formule chimique  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ . Il est à noter que certains  
10 des atomes d'hydrogène peuvent être substitués par des atomes de sodium. Il faut noter aussi que le phosphate de zirconium de l'invention peut contenir de l'hafnium dans une quantité massique qui peut être de l'ordre de 1 à 2% massique par rapport au phosphate de zirconium. Cet hafnium provient  
15 généralement des matières premières utilisées pour les composés de zirconium mis en œuvre dans le procédé de préparation du phosphate de l'invention. Enfin, ce phosphate peut être hydraté.

Le zirconium peut être partiellement substitué par un autre élément tétravalent comme le titane, le cérium et l'étain, par exemple dans une  
20 proportion pouvant aller jusqu'à 0,2% molaire (rapport molaire substituant/zirconium). Cette possibilité de substitution s'applique aussi aux précurseurs qui seront décrits plus loin.

Le phosphate de zirconium de l'invention est constitué de particules d'environ 100nm à 5µm de longueur, plus particulièrement de 200nm à 2µm et d'épaisseur d'environ 0,7 nm à 1nm. Le facteur de forme de ces particules  
25 (rapport longueur/épaisseur) est d'au moins environ 100, plus particulièrement 142, de préférence d'au moins 500 et, de préférence, il est d'au plus 5000, plus particulièrement d'au plus 2000.

Le phosphate de zirconium de l'invention présente une structure exfoliée. On entend par-là que les particules sont disposées en feuillets qui peuvent soit  
30 présenter un espace interfeuille de plusieurs dizaines d'angströms, par exemple de l'ordre de 50 à 100 angströms, soit être répartis d'une manière désorganisée. La structure exfoliée peut être mise en évidence soit par l'analyse RX, les diagrammes RX font apparaître une structure amorphe, soit par cryométrie MET.

35 Le phosphate de zirconium de l'invention présente une surface spécifique élevée qui traduit aussi le caractère exfolié de sa structure. Ainsi, cette surface peut être d'au moins 200 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement d'au moins 300 m<sup>2</sup>/g et encore plus particulièrement d'au moins 400 m<sup>2</sup>/g. Des valeurs de 500 m<sup>2</sup>/g à

600 m<sup>2</sup>/g peuvent être obtenues. Ces valeurs de surface sont obtenues par la technique de diffusion des rayons X aux petits angles.

Le phosphate de zirconium de l'invention se présente sous la forme d'un gel qui peut être plus particulièrement un gel aqueux. La teneur en eau de ce gel est habituellement d'au moins 95% (en poids) et elle peut être par exemple  
5 comprise entre 97% et 98%.

Par ailleurs, comme indiqué plus haut, le phosphate de l'invention peut se présenter selon deux modes de réalisation.

Dans le cas du premier mode, le phosphate, sous forme de gel est  
10 caractérisé par sa pureté en composés organiques. Ainsi, il présente une teneur en composés organiques qui est d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm. Cette teneur peut être encore plus particulièrement d'au plus 300ppm. On entend par « composés organiques » tout composé contenant du carbone et notamment tout composé du type  
15 agent de gonflement mentionné plus haut.

La teneur mentionnée ci-dessus est exprimée en masse de carbone par rapport au phosphate de zirconium à l'état sec. Cette teneur est déterminée par une analyse qui consiste à oxyder le produit en présence d'un catalyseur dans un four à induction sous balayage d'oxygène. La détection du carbone se  
20 fait par détection puis intégration du pic CO<sub>2</sub> (dosage infra-rouge). Cette analyse peut être faite avec un appareil de la société LECO de référence CS-044. Dans ce cas, le catalyseur utilisé peut être le LECOCEL de la société LECO réf 763-266-PL additionné aux étalons et aux échantillons à analyser (environ 3 g) ou le produit réf 502-231 (High purity Iron chip accelerator) de la  
25 même société (environ 1,2g par mesure) additionné aux échantillons.

Dans le cas du second mode de réalisation, le phosphate de l'invention a pour caractéristique essentielle le fait d'être exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate. Par « exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate », on entend, pour ce second mode de réalisation,  
30 que le phosphate ne contient pas de composés organiques qui pourraient être présents entre les feuillets de particules et liés par une liaison chimique avec le phosphate de zirconium, notamment par déprotonation de la fonction PO<sub>4</sub> et protonation du composé organique, par exemple une liaison du type PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ...H<sub>3</sub><sup>+</sup>N- dans le cas d'un composé organique de type amine. Pour ce second  
35 mode, le phosphate peut éventuellement contenir des composés organiques d'un autre type que celui défini ci-dessus, c'est à dire non lié au phosphate. Ce peut être ainsi du carbone provenant des matières premières utilisées dans la fabrication du phosphate de zirconium. L'absence de composés

organiques liés chimiquement au phosphate peut être mise en évidence par analyses RMN ou infrarouge.

Pour le second mode de réalisation, le phosphate peut, selon une variante spécifique et comme pour le premier mode, présenter aussi une teneur en composés organiques d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm et encore plus particulièrement d'au plus 300ppm.

Le pH du gel de l'invention peut varier dans une large gamme suivant les modes de réalisation. Plus particulièrement, ce pH peut être d'au plus 4, par exemple compris entre 3 et 4 ou encore d'au plus 2. Ces valeurs de pH sont données pour des modes de réalisation spécifiques mais il est clair que des valeurs de pH supérieures sont tout à fait envisageables.

Le gel peut aussi présenter une conductivité électrique, mesurée au conductimètre d'au plus 5mS.

Le gel de l'invention présente l'avantage d'être peu sensible au pH, celui-ci peut en effet varier dans une certaine gamme sans avoir d'influence sur la stabilité (absence de floculation) et la viscosité du gel.

Comme autre caractéristique, le phosphate de zirconium de l'invention présente, par analyse RMN du solide, des déplacements à -19ppm et au moins un autre déplacement compris entre -20ppm et -23ppm. Ces déplacements sont caractéristiques d'une protonation différente par rapport à un phosphate de zirconium cristallisé connu.

L'invention couvre aussi un phosphate qui peut se présenter sous la forme d'un gel organique, plus précisément un gel dans un solvant ou composé organique. Ce solvant organique peut être choisi notamment parmi les solvants solubles ou miscibles dans l'eau. On peut choisir un solvant de ce type parmi les alcools comme le méthanol ou l'éthanol, les glycols comme l'éthylène glycol, les dérivés acétates des glycols comme le monoacétate d'éthylène glycol, les éthers de glycols, les polyols ou les cétones. Comme autres types de solvants on peut mentionner le divinylbenzène, le styrène, le toluène, les acrylates. Ce phosphate en gel organique est obtenu à partir du phosphate décrit plus haut.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'invention concerne aussi un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui comprend un composé d'intercalation entre ses feuillets constitutifs de particules et que l'on peut obtenir à partir du phosphate qui a été décrit plus haut. Ce produit comprenant un tel composé d'intercalation est un produit cristallisé.

Ces composés d'intercalation peuvent être de nature très diverse. Ce peut être, par exemple, des initiateurs cationiques de polymérisation comme le

2,2'-azobis(2-amidinopropane)hydrochlorure ou encore des polymères comme le polyéthylène-imine ou le polyéthylène glycol ou des amino-acides, plus particulièrement ceux à longueur de chaîne de C6 à C12. Comme composé d'intercalation on peut aussi mentionner la triazine. Ces composés peuvent  
5 aussi être des produits inorganiques par exemple des cations trivalents comme l'aluminium.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le phosphate comprend en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane. Cet oxyde est généralement présent en surface des particules du  
10 phosphate ce qui permet ainsi de modifier la chimie de surface de celles-ci. Le rapport en masse oxyde/Zr peut aller jusqu'à 500% par exemple.

Comme on l'a indiqué plus haut, l'invention concerne aussi un phosphate de zirconium et de sodium spécifique. Il est caractérisé par le fait qu'il présente un rapport atomique Na/P supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins  
15 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8. Ce phosphate de zirconium et de sodium est constitué de particules de taille d'environ 100nm à 5µm de longueur, plus particulièrement de 200nm à 2µm et d'épaisseur d'environ 50nm à 200nm. Le facteur de forme de ces particules (rapport longueur/épaisseur) est généralement d'au plus 30. Ces particules sont  
20 disposées en feuillets présentant un espace interfeuille inférieur à 15 angströms par exemple d'environ 10 à 12 angströms. On peut penser que les atomes de sodium sont disposés dans cet espace interfeuille.

Ce phosphate de zirconium et de sodium se présente généralement sous forme d'une dispersion aqueuse. Le pH de cette dispersion est d'au moins 7,  
25 de préférence d'au moins 9.

Une autre caractéristique de ce phosphate de zirconium et de sodium est qu'il peut être considéré comme un précurseur du phosphate de zirconium de l'invention. En d'autres termes, ce phosphate de zirconium et de sodium peut conduire au phosphate de zirconium à structure exfoliée et sous forme de gel décrit plus haut. Cette propriété est due au fait que les feuillets constitués par  
30 les particules de ce précurseur sont délitables, c'est à dire qu'ils présentent un degré de liberté les uns par rapport aux autres. Cette transformation du précurseur en produit à structure exfoliée se fait par acidification du phosphate de zirconium et de sodium.

35 L'invention concerne encore un autre ou deuxième précurseur. Il s'agit d'un phosphate de zirconium qui, généralement, se présente sous forme solide, par exemple sous forme d'une poudre. Il possède des caractéristiques

qui le distinguent du phosphate de zirconium cristallisé connu de formule  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ .

En effet et comme indiqué plus haut, ce nouveau phosphate de zirconium est caractérisé en ce qu'il présente, par analyse RMN (analyse RMN du solide P 31 sur poudre), des déplacements à -19ppm et au moins un autre déplacement compris entre -20ppm et -23ppm. Le phosphate de zirconium cristallisé connu ci-dessus ne présente, lui, qu'un déplacement à -19ppm. Les déplacements supplémentaires du phosphate de l'invention sont caractéristiques d'une protonation différente par rapport à ce même phosphate de zirconium cristallisé connu.

Par ailleurs, le diagramme de diffraction RX du nouveau phosphate de zirconium précurseur met en évidence des pics à 10,66 et 5,32 attribuables à un produit de formule  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et un pic à 7,65 attribuable à du phosphate de zirconium alpha.

Ce nouveau phosphate de zirconium peut aussi être considéré comme un précurseur du phosphate de zirconium de l'invention. Il présente aussi les mêmes propriétés que le premier précurseur décrit ci-dessus. Il peut en effet conduire à un gel selon l'invention. Dans ce cas, la transformation de ce second précurseur en produit à structure exfoliée se fait par dilution ou remise en suspension dans l'eau dudit précurseur.

Enfin, ce second précurseur présente la propriété intéressante de pouvoir être utilisé lui-même au renforcement des matériaux macromoléculaires. Il peut en effet être incorporé, de préférence sous forme d'une suspension, dans un matériau de ce type, ou lors de la préparation de celui-ci, et s'exfolier lors de cette incorporation ou de cette préparation. On obtient ainsi un matériau à propriétés améliorées. Il faut noter en outre que ce second précurseur peut être utilisé en quantités importantes dans le matériau sans pour cela diminuer la transparence de celui-ci.

Les procédés de préparation des produits de l'invention vont maintenant être décrits.

Comme indiqué plus haut, le procédé de préparation du phosphate de zirconium à structure exfoliée comprend une première étape (a) dans laquelle on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé; une seconde étape (b) où l'on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8; et une dernière étape (c) dans laquelle on ajoute ensuite un acide jusqu'à l'obtention d'un gel.



Pour former la dispersion de l'étape (a) on peut partir de tout phosphate de zirconium cristallisé.

Un tel phosphate cristallisé peut être préparé par un procédé dans lequel on précipite tout d'abord en milieu acide un phosphate de zirconium à partir  
5 d'acide phosphorique et d'un composé de zirconium, le zirconium étant au degré d'oxydation IV.

Comme composés de départ utilisables à base de zirconium, on peut mentionner les tetra-halogénures de zirconium, les oxyhalogénures de zirconium, en particulier l'oxychlorure de zirconium.

10 Un bilan de la réaction de précipitation, simplifié, est par exemple le suivant:



La précipitation est de préférence réalisée en milieu aqueux. L'utilisation de l'acide phosphorique induit une acidité du milieu de précipitation. On peut  
15 avantageusement réaliser la précipitation à pH acide, de préférence contrôlé, par exemple compris entre 0,5 et 2. On peut utiliser à cet effet, en complément des précurseurs du précipité, un acide. On cite à titre d'exemple l'acide chlorhydrique.

Le précipité peut cristalliser en une structure lamellaire, à température  
20 ambiante, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une opération de cristallisation distincte de l'étape de précipitation.

Il peut être toutefois avantageux de mettre en œuvre une étape de cristallisation distincte. Une telle étape permet d'obtenir pour le composé précipité une structure lamellaire plus marquée et/ou plus régulière. La  
25 cristallisation peut être mise en œuvre par traitement thermique du produit obtenu précédemment. Il peut s'agir d'un traitement à chaud dans de l'eau ou dans une solution aqueuse, par exemple par immersion du composé dans de l'eau à une température comprise entre 100°C et 200°C. La cristallisation est de préférence réalisée dans une solution aqueuse acide, par exemple une  
30 solution d'acide phosphorique. La durée de cristallisation peut être de plusieurs heures.

L'étape de cristallisation peut être avantageusement précédée d'une phase de lavage du précipité, permettant entre autre d'éliminer les espèces ioniques issues de la réaction de précipitation.

35 L'étape de cristallisation est avantageusement suivie d'une phase de lavage et centrifugation.

Selon une variante préférée le composé lamellaire n'est jamais séché, les seules opérations d'élimination d'eau étant des opérations de filtration ou de

centrifugation. On entend ici par opération de séchage, une opération au cours de laquelle le composé est introduit dans une atmosphère chaude et dépourvue d'eau, pendant une durée supérieure à 15 minutes, par exemple dans une étuve.

- 5 Comme mentionné précédemment, la première étape du procédé de préparation du phosphate de l'invention consiste à former une dispersion aqueuse du phosphate cristallisé de départ. Cette dispersion peut présenter une concentration en phosphate de l'ordre de 20% en poids en extrait sec par exemple. Son pH peut être entre 0,5 et 3 en fonction des conditions de
- 10 préparation du phosphate cristallisé de départ.

La seconde étape du procédé consiste à ajouter un composé du sodium à la dispersion. Ce composé peut être plus particulièrement de l'hydroxyde de sodium.

- Le rôle du composé de sodium est de permettre une substitution des
- 15 protons  $H^+$  présents dans le phosphate cristallisé par les cations  $Na^+$ . Le taux de substitution doit être tel que le rapport atomique cation  $Na^+$  (apporté par le composé du sodium)/P soit supérieur à 0,5, de préférence au moins égal à 0,7 et encore plus préférentiellement d'au moins 0,8.

- L'addition du composé de sodium dans les quantités données ci-dessus
- 20 a pour effet de modifier le pH de la dispersion jusqu'à une valeur qui, généralement est d'au moins 7, plus particulièrement d'au moins 8 et encore plus particulièrement d'au moins 9.

- On obtient à l'issue de cette étape (b) le phosphate de zirconium et de sodium précurseur du phosphate de zirconium à structure exfoliée de
- 25 l'invention. Ce précurseur se présente donc ici sous forme d'une dispersion aqueuse. Cette dispersion peut éventuellement être diluée ou elle peut être séchée pour obtenir le précurseur sous forme solide. Le précurseur sous forme solide peut être remis en suspension dans l'eau pour obtenir dans une étape ultérieure le phosphate à structure exfoliée de l'invention.

- 30 Afin d'obtenir ce dernier phosphate, le procédé décrit plus haut avec les étapes (a) et (b) comprend une étape suivante, étape (c), qui consiste à introduire un acide dans le milieu obtenu à l'issue de l'étape précédente (b). Bien entendu, comme indiqué plus haut, on peut procéder comme dans l'étape précédente, c'est à dire non pas sur un milieu issu directement de l'étape (b)
- 35 mais sur un milieu obtenu après remise en suspension dans l'eau du précurseur préalablement isolé sous forme solide.

L'acide est généralement un acide inorganique qui peut être choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique.

L'addition de l'acide peut conduire soit directement à un gel, qui est le produit selon l'invention, soit à un composé solide qui est obtenu en suspension dans le milieu réactionnel. Dans ce dernier cas, ce composé est séparé du milieu réactionnel puis remis dans l'eau. Après cette remise dans  
5 l'eau on observe la formation d'un gel qui correspond au phosphate de zirconium selon l'invention.

La manière dont peut se dérouler l'étape (c), c'est à dire l'accès direct au gel ou le passage par un composé solide peut dépendre de la nature de l'acide utilisé. Elle peut aussi dépendre de la concentration en phosphate de  
10 zirconium et de sodium de la dispersion utilisée au début de l'étape (c). A titre d'exemple, en dessous d'une concentration d'environ 10g/l, on peut obtenir directement le gel. Ainsi, la mise en œuvre de l'étape (c) avec de l'acide chlorhydrique et à partir d'une dispersion diluée peut conduire directement au gel.

15 L'addition de l'acide se fait généralement de manière à descendre le pH du milieu à une valeur d'au plus 3, plus particulièrement à un pH d'environ 2 ou d'au plus 2.

Un lavage du gel peut être effectué par centrifugation de celui-ci puis remise en dispersion du produit obtenu. Cette opération peut être répétée  
20 plusieurs fois. On obtient à l'issue de ce lavage un gel qui, en fonction du nombre de lavages effectués, peut présenter un pH d'au plus 4, par exemple compris entre 3 et 4.

On a vu plus haut que l'invention concerne aussi un phosphate de zirconium spécifique (deuxième précurseur). Le procédé de préparation de ce  
25 deuxième précurseur est le suivant.

Ce procédé comprend tout d'abord les étapes (a) et (b) mentionnées plus haut. Ce qui a été décrit ci-dessus au sujet de ces deux étapes s'applique aussi ici. L'étape (c) est ensuite conduite en utilisant un acide comme décrit précédemment mais qui peut être plus particulièrement l'acide chlorhydrique  
30 ou l'acide phosphorique. Le nombre de déplacements entre -20ppm et -23ppm mis en évidence par RMN dépend de la nature de l'acide utilisé. Cette étape (c) est conduite sur une dispersion telle qu'obtenue à l'issue de l'étape (b), cette dispersion devant avoir une concentration suffisamment importante en phosphate de zirconium et de sodium pour conduire lors de l'étape (c) à un  
35 composé solide. Ce composé est ensuite séparé du milieu réactionnel.

Plus particulièrement, dans le cas de l'acide phosphorique, celui-ci peut être ajouté à la dispersion issue de l'étape (b) de manière à faire baisser le pH jusqu'à une valeur d'au plus 1,5.

Dans le cas du mode de réalisation particulier de l'invention d'un phosphate de zirconium comprenant en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane, le procédé de préparation est caractérisé en ce qu'on met en contact un phosphate de zirconium selon l'invention, tel que décrit plus haut, et un précurseur dudit oxyde puis on précipite l'oxyde.

On part dans ce cas du phosphate de l'invention sous forme de gel que l'on dilue de manière à obtenir une dispersion suffisamment fluide et convenablement dispersée pour favoriser le dépôt homogène de l'oxyde sur les particules de phosphate.

Dans le cas de la silice on peut envisager une précipitation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du phosphate, et éventuellement d'une base, et en introduisant ensuite l'alkyl-silicate, ou bien encore une préparation par réaction du phosphate, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas de l'alumine, on peut faire réagir le phosphate, un aluminat et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le phosphate, un sel d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension aqueuse du phosphate un sel de titane d'une part tel que  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOCl}_2$  ou  $\text{TiOSO}_4$ , et une base d'autre part. On peut aussi opérer par exemple par hydrolyse ou thermohydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

Pour la préparation d'un phosphate selon un autre mode de réalisation de l'invention pour lequel le phosphate se présente sous forme d'un gel en solvant organique, on peut procéder en mélangeant le phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme de gel aqueux avec ledit solvant organique. Il peut être avantageux d'ajouter au solvant organique un agent de transfert dont la fonction est d'accélérer le transfert des particules de phosphate du milieu aqueux au milieu organique. De tels agents sont connus, ce peut être par exemple des composés à fonction alcool ou des acides carboxyliques. Dans un deuxième temps, on chauffe le mélange obtenu pour éliminer l'eau.

Pour préparer le phosphate de zirconium comprenant un composé d'intercalation, on peut partir du gel aqueux obtenu après lavage et mélanger ce gel avec le composé d'intercalation, notamment dans le cas d'un composé de type organique, ou avec un précurseur de celui-ci. Comme précurseur, on peut utiliser un sel tel qu'un sulfate.

Le phosphate de zirconium à structure exfoliée de même que le phosphate de zirconium correspondant au deuxième précurseur peuvent être utilisés dans la préparation de compositions à base de matériaux macromoléculaires. L'invention concerne donc aussi un procédé de  
5 préparation de telles compositions dans lequel on utilise pendant la préparation de ces compositions des phosphates de zirconium selon l'invention.

Le matériau macromoléculaire peut être de différentes natures : élastomérique, thermoplastique, thermodurcissable.

10 Le matériau macromoléculaire peut être plus particulièrement un polymère thermoplastique. A titre d'exemple de polymères pouvant convenir, on peut citer : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène  
15 diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl-méthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le  
20 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et les composés de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de  
25 la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et les polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les  
30 polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), le poly(acide 12-aminododécanoïque), le  
35 poly(acide 11-aminoundodécanoïque) et les (co)polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate), le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexylidène

diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille; les poly(arylène sulfides) comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène-acide acrylique, les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle-styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et les composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate et les composés de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, le propionate de cellulose et les polymères de la même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges d'au moins deux des polymères précédents.

Parmi ces polymères thermoplastiques, on préfère tout particulièrement les polyamides, tels que le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 12, le

polyamide 11, les polyamides semi-aromatiques, le PVC, le PET, le PPO et les mélanges et les copolymères à base de ces polymères.

Toute méthode permettant d'obtenir une dispersion de composés dans un matériau macromoléculaire peut être mise en œuvre, pour utiliser les phosphates de l'invention. Un premier procédé consiste à mélanger un phosphate dans un matériau thermoplastique sous forme fondue et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement important, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Un autre procédé consiste à mélanger un phosphate à disperser aux monomères dans le milieu de polymérisation, puis à effectuer la polymérisation. Un autre procédé consiste à mélanger à un polymère thermoplastique sous forme fondue, un mélange concentré d'un polymère thermoplastique et d'un phosphate.

Il n'y a pas de limitation à la forme sous laquelle le phosphate est introduit dans le milieu de synthèse du matériau macromoléculaire, ou dans le matériau macromoléculaire thermoplastique fondu. Il peut par exemple être introduit sous forme de gel, de poudre solide ou sous forme d'une dispersion dans de l'eau ou dans un dispersant organique.

La proportion en poids du phosphate dans la composition à base d'un matériau macromoléculaire est de préférence inférieure ou égale à 5 %.

Les phosphates de l'invention peuvent être utilisés plus particulièrement dans le cas où le matériau macromoléculaire est un latex.

Les latex sont des dispersions aqueuses de particules de polymères issu de procédés classiques de (co)polymérisation en émulsion de monomères organiques polymérisables.

Ces monomères organiques peuvent être choisis par exemple parmi :

a) : les (méth)acrylate d'alkyle dont la partie alkyle comporte de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate de (2 éthyl-2 hexyle), l'acrylate d'octyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de chloroéthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de (diméthyl-3,3 butyle), le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de phényle, le chloroacrylate de butyle, le chloroacrylate de méthyle, le chloroacrylate d'éthyle, le chloroacrylate d'isopropyle, le chloroacrylate de cyclohexyle;

b): les esters alpha,beta-éthyléniquement insaturés d'acides monocarboxyliques dont la partie acide est non polymérisable et dont la partie

insaturée comporte de préférence 2 à 14 atomes de carbone et la partie acide de 2 à 12 atomes de carbone, en particulier l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'acétate d'allyle, le versatate de vinyle (marque déposée pour des esters d'acides alpha-ramifiés en C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>), le laurate de vinyle, le benzoate de vinyle, le triméthylacétate de vinyle, le pivilate de vinyle et le trichloroacétate de vinyle;

c): les esters et les hemi-esters d'acides polycarboxyliques alpha,beta-éthyléniquement insaturés ayant de 4 à 24 atomes de carbone, en particulier le fumarate de diméthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de méthyle et d'éthyle, le fumarate d'(éthyl-2 hexyle);

d): les halogénures vinyliques en particulier le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène;

e): les vinyl aromatiques présentant de préférence au plus 24 atomes de carbone et choisis en particulier parmi le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le 4-méthylstyrène, le 2- méthylstyrène, le 3-méthylstyrène, le 4-méthoxystyrène, le 2-hydroxyméthylstyrène, le 4-éthylstyrène, le 4-éthoxystyrène, le 3,4 diméthylstyrène, le 2-chlorostyrène, le chlorostyrène, le 4-chloro-3 méthylstyrène, le 4-tert-butylstyrène, le 4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène, le 2,5-difluorostyrène, et le 1-vinylnaphtalène;

f): les diènes aliphatiques conjugués présentant de préférence de 3 à 12 atomes de carbones en particulier le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 2- chloro-1,3 butadiène ;

g): les nitriles alpha,beta-éthyléniquement insaturés ayant de préférence de 3 à 6 atomes de carbone tel que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. On peut citer aussi les latex homopolymères, notamment les latex polyacétate de vinyle.

Il est aussi possible d'utiliser des copolymères de certains des monomères principaux précités avec jusqu'à 50% en poids d'autres isomères à caractère ionique en particulier:

- un monomère acide carboxylique alpha, beta-éthyléniquement insaturé mentionné dessus incluant les acides mono et polycarboxyliques (acide acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, fumarique...)

- un monomère éthylénique comportant des groupes amines secondaires, tertiaires ou quaternisées (vinyl-pyridines, diéthyl-aminoéthylméthacrylate...),

- un monomère éthylénique sulfoné (vinylsulfonate, styrène-sulfonate... ),

- un monomère éthylénique Zwitterionique (acrylate de sulfopropyl-(diméthylaminopropyle),



ou à caractère non-ionique en particulier les amides d'acides carboxyliques insaturés (l'acrylamide, le méthacrylamide,...),

- les esters de (méth)acrylates et d'alcools polyhydroxypropyles ou polyhydroxyéthylés.

5 On peut mentionner plus particulièrement les copolymères du styrène avec les acrylates et les copolymères styrène-butadiène.

L'incorporation des phosphates de zirconium de l'invention dans les compositions à base de matériaux macromoléculaires permet d'améliorer notamment les propriétés barrière aux gaz, en particulier à la vapeur d'eau, de  
10 ceux-ci ainsi que leurs propriétés mécaniques comme la rigidité en température.

Les produits de l'invention peuvent aussi être utilisés comme épaississants dans des milieux aqueux ou organiques pour donner des effets de viscosité, notamment en milieux agressifs, par exemple très acides. On  
15 peut penser à la gélification de produits détergents.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples des valeurs de surface spécifique vont être présentées. Ces valeurs ont été déterminées par deux méthodes.

La première méthode donne la surface spécifique B.E.T. déterminée par  
20 adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

La seconde méthode est basée sur la diffusion de rayons X aux petits angles. La valeur de surface obtenue permet de caractériser le degré  
25 d'exfoliation des phosphates de zirconium.

Cette méthode se base sur une propriété de la diffusion de rayonnement appliquée aux systèmes de particules. Dans le cas où les objets considérés sont denses et limités par une interface franche, il existe un certain domaine angulaire où l'intensité diffusée obéit à une loi dite de Porod (Porod, G. (1951),  
30 Kolloid K. 124, 83-114; Porod, G. (1982) in *Small Angle Scattering*, O. Glatter & O. Kratky, pp 17-51. Academic Press, New York.). Selon cette loi l'intensité décroît proportionnellement au vecteur d'onde à la puissance - 4. Il est alors possible de relier cette intensité au rapport surface/volume des objets considérés.

35 L'application de cette loi à des solides divisés permet de mesurer une surface spécifique (Spalla O., Lyonard S., Testard F., J. Appl. Cryst. (2003), 36, 338-347.). La quantification de l'épaisseur de solide effectivement traversée par le faisceau se fait par l'application de la loi de Beer-Lambert,

connaissant le coefficient d'absorption de la phase solide à la longueur d'onde considérée. Ce coefficient d'absorption est déterminé par la composition chimique et la densité du solide concerné.

La procédure expérimentale est la suivante:

5        1) Insertion de la dispersion du phosphate exfolié dans une cellule d'épaisseur (1mm) et d'étanchéité bien contrôlées, limitée par deux fenêtres appropriées pour des expériences de diffusion de rayons X (film Kapton®).

2) Pose durant un temps suffisant pour avoir une bonne statistique de mesure dans le domaine angulaire où la loi de Porod est observable.

10       3) Pose durant un temps équivalent sur une deuxième cellule constituée uniquement du milieu de dispersion (phase continue), limitée par deux fenêtres identiques à celles utilisées pour la dispersion.

4) Mesure des transmissions de la dispersion et de la phase continue.

Le traitement des données se décompose comme suit :

15       a) Détermination des courbes intensité : vecteur d'onde sur la dispersion et sur la phase continue, tenant compte de la durée d'exposition et du niveau du faisceau incident.

b) Détermination de l'intensité soustraite : intensité de la dispersion moins celle de la phase continue.

20       c) Détermination de l'épaisseur de solide sur la base de la transmission d'une part, et du coefficient d'absorption d'autre part (ce dernier étant fonction de la longueur d'onde incidente, de la composition chimique et de la densité de la phase solide).

25       d) Calcul de l'intensité diffusée par le solide en unité absolue : par centimètre d'échantillon (unité  $\text{cm}^{-1}$ ).

e) Tracé du diagramme de Kratky-Porod : intensité\*(vecteur d'onde à la puissance 4) en fonction du vecteur d'onde.

f) Détermination du niveau du plateau horizontal.

30       g) Calcul de la surface spécifique à partir du niveau de ce plateau et de la densité du solide.

On pourra se reporter à la publication Spalla et al. mentionnée ci-dessus qui décrit de façon complète toutes les étapes de la procédure. On notera que si l'épaisseur des cellules n'est pas maîtrisable, un calcul peut être fait sur la base des coefficients d'absorption du solide et de la phase continue. La  
35       détermination de l'épaisseur de solide doit être validée par une comparaison à la valeur que l'on peut calculer, sur la base de la fraction massique de la dispersion, et de la densité du solide.

### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de zirconium cristallisé utilisable comme produit de départ dans la préparation d'un phosphate de zirconium (ZrP) selon l'invention.

On utilise les réactifs suivants:

- acide chlorhydrique (Prolabo 36 % d = 1,19)
- acide phosphorique (Prolabo 85 % d = 1,695)
- eau désionisée

- oxychlorure de zirconium (sous forme poudre) à 32.8% en  $ZrO_2$ .

#### Première étape : précipitation

On prépare au préalable une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2,1 mol/L en  $ZrO_2$ .

Dans un réacteur agité de 1 litre on ajoute à température ambiante les solutions suivantes :

- acide chlorhydrique : 50 ml
- acide phosphorique : 50 ml
- eau désionisée : 150 ml

Après agitation du mélange on ajoute de façon continue avec un débit de 5,7 ml/min 140 ml de la solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2,1 M.

L'agitation est maintenue pendant 1 heure après la fin de l'addition de la solution d'oxychlorure de zirconium.

#### Deuxième étape : lavage

Après élimination des eaux-mères on lave le précipité avec 1200 ml de  $H_3PO_4$  20 g/l puis avec 2l d'eau désionisée, jusqu'à atteindre une conductivité inférieure à 3mS (surnageant). On obtient un gâteau du précipité à base de phosphate de zirconium.

#### Troisième étape : cristallisation

Le gâteau est dispersé dans 1 litre de solution aqueuse d'acide phosphorique telle que la concentration finale en acide soit de 8,8 M, la dispersion ainsi obtenue est transférée dans un réacteur de 2 litres puis chauffée à 115 C. Cette température est maintenue pendant 5 heures.

La dispersion obtenue est lavée jusqu'à une conductivité d'au plus 1mS (surnageant). Le gâteau issu de la dernière centrifugation est redispersé de façon à obtenir un extrait sec voisin de 20 %, le pH de la dispersion est de 2,5.

On obtient une dispersion d'un composé cristallisé à base de phosphate de zirconium, dont les caractéristiques sont les suivantes:

L'analyse au Microscope Electronique à Transmission (MET) met en évidence des particules de taille comprise entre 150 et 200 nm et de taille moyenne de 140 nm.

L'analyse DRX met en évidence l'obtention de la phase cristallisée  
5  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ .

L'espace interfeuillelet est de 7,65 angströms.

L'extrait sec est de 20% (en poids).

Surface BET du produit sec :  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 10 EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de zirconium et de sodium ainsi qu'un phosphate de zirconium à structure exfoliée selon l'invention.

On prélève 80g de la dispersion obtenue à l'exemple 1 soit 0,05 mole  
15 d' $\alpha$ -ZrP et on les dilue à 400ml. La méthode par diffusion de rayons X aux petits angles donne une surface spécifique de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sous agitation on ajoute 0,1 mole de soude (20ml de NaOH 5N) soit un rapport Na/P de 1 ce qui conduit à une valeur de pH de 8. On obtient ainsi un phosphate de zirconium et de sodium, précurseur d'un phosphate de zirconium à structure exfoliée.  
20 Ce dernier est obtenu de la manière suivante.

On laisse sous agitation une heure puis on dilue à 1,6l avec de l'eau. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH de 2. On obtient un gel.

Ce gel est ensuite lavé. Pour cela, il est centrifugé, remis en suspension dans 1600ml d'eau, cette opération étant renouvelée deux autres fois pour  
25 donner un gel selon l'invention présentant un pH compris entre 3 et 4 et une teneur en eau de 95%.

L'analyse par cryométrie MET montre que le gel est constitué de feuilletés répartis d'une manière désorganisée.

L'analyse RX met en évidence une structure amorphe.

30 La conductivité du gel est inférieure à 2mS.

La méthode par diffusion de rayons X aux petits angles donne une surface spécifique de  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La teneur en carbone sur le produit séché exprimée comme indiquée plus haut est de 300ppm.

35 La RMN du solide P 31 réalisé sur une poudre du produit séché met en évidence des déplacements chimiques à - 19 ppm et - 23 ppm.

### EXEMPLE 3

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de zirconium du type deuxième précurseur et d'un phosphate de zirconium à structure exfoliée selon l'invention.

On dilue 100 g de phosphate de zirconium sous forme de dispersion aqueuse à 32,9 % telle qu'obtenue à l'exemple 1 avec 300 g d'eau permutée. On ajoute 45,8 ml (54 g) de soude 5 N soit un rapport Na/P de 1. On laisse sous agitation pendant 30 mn, le pH est alors voisin de 8.

On descend ensuite le pH jusqu'à 1,5 à l'aide d'une solution d'acide phosphorique à 5 moles par litre. Après 10 mn d'agitation on centrifuge et le surnageant limpide est éliminé. Le culot de centrifugation est récupéré (93,4 g). On obtient ainsi un phosphate de zirconium, deuxième précurseur selon l'invention.

La RMN du solide P 31 réalisé sur une poudre du produit met en évidence des déplacements chimiques à - 19 ppm, - 21 ppm et - 23 ppm.

La diffusion aux RX donne un spectre de diffraction avec des pics à 10,66 et 5,32 attribuables à  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  et à 7,65 attribuable à du phosphate de zirconium alpha.

Le précurseur précédent (93,4 g) est dilué dans de l'eau (ajout de 1080 g d'eau permutée. On observe une gélification caractéristique de l'exfoliation en 25 minutes.

La teneur en carbone exprimée comme indiquée plus haut est de 300 ppm.

### EXEMPLE 4

200g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 10g en extrait sec sont introduits dans un réacteur agité et dilués à 1 litre. Le pH est ajusté à 9,5 par addition de soude 5N. On élève la température du milieu réactionnel jusqu'à 90°C. On introduit de façon simultanée une solution de silicate alcalin ( $\text{SiO}_2$  235 g/l, Rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  3,57) diluée à 50g/l avec un débit de 2,8 ml/mn et une solution d'acide sulfurique 2N pour maintenir le pH constant (9,5). Après introduction des réactifs, la température du réacteur est maintenue à 90°C pendant 2 heures.

Après refroidissement le produit est centrifugé puis lavé par 1600 ml d'eau déminéralisée. Le produit est enfin séché par atomisation. Il présente un taux de silice de 48,4% et une surface spécifique de 118 m<sup>2</sup>/g (surface BET).

Les exemples qui suivent illustrent le mode de réalisation de l'invention dans lequel le phosphate comprend un composé d'intercalation.

#### EXEMPLE 5

5 Cet exemple concerne l'intercalation du 2,2' azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochlorure

250g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 12,5g en extrait sec sont dispersés dans un litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 10g de 2,2' azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochlorure préalablement solubilisés dans 200 ml  
10 d'eau déminéralisée. On agite pendant 3 heures à 20°C, on centrifuge et on sèche à 20°C.

La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 13,5 Å.

#### EXEMPLE 6

15 Cet exemple concerne l'intercalation d'acide aminocaproïque

580g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 29g en extrait sec sont dispersés dans 1,6 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 29g d'acide aminocaproïque préalablement solubilisés dans 200 ml d'eau déminéralisée. On concentre à 200 ml par évaporation sous débit d'air à 20°C puis on sèche pendant 15  
20 heures à l'étuve à 110°C.

La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 25,9 Å.

#### EXEMPLE 7

Cet exemple concerne l'intercalation de caprolactame

25 400g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 20g en extrait sec sont dispersés dans 1,2 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 20g de caprolactame préalablement solubilisés dans 200 ml d'eau déminéralisée. On concentre à 200 ml par évaporation sous débit d'air à 20°C puis on sèche pendant 15 heures à l'étuve à 50°C.

30 La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 14,9 Å.

#### EXEMPLE 8

Cet exemple concerne l'intercalation d'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

35 300g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 15g en extrait sec sont dispersés dans 1 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 10g d'AMPA préalablement solubilisés dans 200 ml d'eau déminéralisée. On concentre la suspension à

200 ml par ébullition. On centrifuge et on lave avec 1,2 litre d'eau déminéralisée; le produit est séché 15 heures à 50°C.

La distance interfeuille mesurée par DRX est de 15,5 Å.

5        EXEMPLE 9

Cet exemple concerne l'intercalation d'amino-3 propyltriethoxysilane (AMEO).

300g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 15g en extrait sec sont dispersés dans 1 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 22g d'AMEO. On agite pendant  
10 15 heures à 20°C. On centrifuge et on lave le produit par 1,2 litre d'eau déminéralisée; le produit est séché 15 heures à 50°C.

La distance interfeuille mesurée par DRX est de 19,5 Å.

EXEMPLE 10

15        Cet exemple concerne l'utilisation dans un latex d'un produit selon l'invention.

On part d'un latex polystyrène-butadiène RHOXIMAT SB 500 dans une quantité de 100 g avec un extrait sec de 49,4 %.

On ajoute dans ce latex 1,4 g du culot de centrifugation contenant le  
20 deuxième précurseur de l'exemple 3. On agite 10 mn à 25 °C.

On forme un film de 100 microns sur une plaque de verre et on sèche à température ambiante.

Le film ainsi obtenu est transparent. Il présente à l'œil la même transparence qu'un film obtenu à partir du même latex mais sans phosphate.

25 Les observations effectuées par ultramicrotomie MET mettent en évidence l'exfoliation du phosphate de zirconium.

## REVENDICATIONS

- 1- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel dont la teneur en composés organiques est d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.
- 2- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate.
- 3- Phosphate selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'il présente une teneur en composé organique d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.
- 4- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant un facteur de forme compris entre 100 et 5000.
- 5- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gel présente un pH d'au plus 4.
- 6- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gel présente un pH d'au plus 2.
- 7- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente, par analyse RMN du solide, des déplacements à -19ppm et au moins un autre déplacement compris entre -20ppm et -23ppm.
- 8- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel dans un solvant organique et en ce qu'il a été obtenu à partir d'un phosphate selon l'une des revendications précédentes.
- 9- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il comprend un composé d'intercalation entre ses feuillets constitutifs de particules et en ce qu'il a été obtenu à partir d'un phosphate selon l'une des revendications précédentes.



- 10- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane.
- 5 11- Phosphate de zirconium et de sodium, caractérisé en ce qu'il présente un rapport Na/P supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.
- 10 12- Phosphate selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il peut donner par acidification un phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme d'un gel dont la teneur en composé organique est d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.
- 15 13- Phosphate selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'il peut donner par acidification un phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme d'un gel exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate.
- 20 14- Phosphate selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une dispersion, de pH d'au moins 7, de préférence d'au moins 9.
- 25 15- Phosphate de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente, par analyse RMN du solide, des déplacements à -19ppm et au moins un autre déplacement compris entre -20ppm et -23ppm et un diagramme de diffraction RX avec des pics à 10,66, 5,32 et 7,65.
- 30 16- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :  
- (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;  
- (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8;  
- (c) on ajoute ensuite un acide, ce par quoi on obtient soit un gel, soit un composé solide qui est remis dans l'eau et qui donne un gel.
- 35 17- Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on prépare le phosphate de zirconium cristallisé en précipitant en milieu acide un phosphate de zirconium à partir d'acide phosphorique et d'un composé de zirconium, le

zirconium étant au degré d'oxydation IV puis en soumettant éventuellement le produit obtenu à un traitement thermique.

18- Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape (c) un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique.

19- Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'on ajoute l'acide à l'étape c) jusqu'à l'obtention d'un pH d'au plus 3.

20- Procédé selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'on lave le gel issu de l'étape (c) jusqu'à l'obtention d'un pH d'au plus 4.

21- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium comprenant en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane, caractérisé en ce qu'on met en contact un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 7 et un précurseur dudit oxyde puis on précipite l'oxyde.

22- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on mélange un gel aqueux d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 7 avec le solvant organique puis on chauffe pour éliminer l'eau.

23- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on mélange un gel aqueux d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 7 avec le composé d'intercalation ou avec un précurseur de celui-ci.

24- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
- (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8;

- (c) on ajoute ensuite un acide ce par quoi on obtient le phosphate de zirconium sous forme solide dans le milieu réactionnel.

25- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium et de sodium selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
- 5 - (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.

10 26- Procédé de préparation d'une composition à base d'un matériau macromoléculaire, caractérisé en ce qu'on utilise pendant cette préparation un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 10 ou 15, ou préparé par le procédé selon l'une des revendications 16 à 24.

15 27- Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire est un latex.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/NL/2003/03779

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01B25/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BOGDANOV S. G. ET AL: "Structure of zirconium phosphate gels produced by the sol-gel method" J. PHYS.: CONDENS. MATTER, vol. 9, 1997, pages 4031-4039, XP002256082 page 1, line 1 -page 5, line 4; table 1 ---	1-3
X	US 4 180 551 A (CLEARFIELD ABRAHAM) 25 December 1979 (1979-12-25) example 4 ---	11
X	EP 0 183 387 A (MOBIL OIL CORP) 4 June 1986 (1986-06-04) table 2 ---	11
X	EP 0 322 013 A (ENIRICERCH SPA) 28 June 1989 (1989-06-28) example 1 ---	8-10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 May 2004

Date of mailing of the International search report

12/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marucci, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03779

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 717 513 A (VAN SANTEN RUTGER A ET AL) 5 January 1988 (1988-01-05) the whole document ---	9,10
A	FR 2 813 300 A (RHODIANYL) 1 March 2002 (2002-03-01) the whole document ---	1-25
X		26,27
A	COLOMBAN P. ET AL: "Nature of the protonic species and the gel-crystal transition in hydrated zirconium phosphate" JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, vol. 198, 1989, pages 277-295, XP009018268 the whole document -----	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR/03779

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4180551	A	25-12-1979	US	4059679 A	22-11-1977
EP 0183387	A	04-06-1986	AU	574235 B2	30-06-1988
			AU	4943085 A	05-06-1986
			BR	8505998 A	19-08-1986
			CA	1268316 A1	01-05-1990
			DK	554885 A	31-05-1986
			EP	0183387 A2	04-06-1986
			JP	61132506 A	20-06-1986
			US	RE33009 E	01-08-1989
			US	4695642 A	22-09-1987
			ZA	8508122 A	24-06-1987
EP 0322013	A	28-06-1989	IT	1223582 B	29-09-1990
			AT	86886 T	15-04-1993
			DE	3879433 D1	22-04-1993
			DE	3879433 T2	19-08-1993
			EP	0322013 A2	28-06-1989
			ES	2040328 T3	16-10-1993
			JP	1212206 A	25-08-1989
US 4717513	A	05-01-1988	CA	1239923 A1	02-08-1988
			DE	3567583 D1	23-02-1989
			EP	0159756 A2	30-10-1985
			JP	1819439 C	27-01-1994
			JP	5032322 B	14-05-1993
			JP	61006107 A	11-01-1986
FR 2813300	A	01-03-2002	FR	2813300 A1	01-03-2002
			AU	8600201 A	04-03-2002
			BR	0113434 A	24-06-2003
			CA	2420323 A1	28-02-2002
			EP	1349807 A1	08-10-2003
			WO	0216264 A1	28-02-2002
			JP	2004506585 T	04-03-2004
			US	2004033186 A1	19-02-2004

Despathe Internationale No  
PCT/FR 93/03779

### A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01B25/37

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, CHEM ABS Data

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BOGDANOV S. G. ET AL: "Structure of zirconium phosphate gels produced by the sol-gel method" J. PHYS.: CONDENS. MATTER, vol. 9, 1997, pages 4031-4039, XP002256082 page 1, ligne 1 -page 5, ligne 4; tableau 1	1-3
X	US 4 180 551 A (CLEARFIELD ABRAHAM) 25 décembre 1979 (1979-12-25) exemple 4	11
X	EP 0 183 387 A (MOBIL OIL CORP) 4 juin 1986 (1986-06-04) tableau 2	11

**X** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

**Y** Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

**\*A** document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

**"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)**

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

**T** document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

**"X"** document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

**"Y"** document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

**'&' document qui fait partie de la même famille de brevets**

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/05/2004

**Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale**

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

**Marucci, A**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Descriptive internationale No

PCT/FR 03/03779

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 322 013 A (ENIRICERCH SPA) 28 juin 1989 (1989-06-28) exemple 1	8-10
X	US 4 717 513 A (VAN SANTEN RUTGER A ET AL) 5 janvier 1988 (1988-01-05) le document en entier	9,10
A	FR 2 813 300 A (RHODIANYL) 1 mars 2002 (2002-03-01)	1-25
X	le document en entier	26,27
A	COLOMBAN P. ET AL: "Nature of the protonic species and the gel-crystal transition in hydrated zirconium phosphate" JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, vol. 198, 1989, pages 277-295, XP009018268 le document en entier	1-9



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de l... onale No

PCT/FR 03/03779

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4180551	A	25-12-1979	US	4059679 A	22-11-1977
EP 0183387	A	04-06-1986	AU	574235 B2	30-06-1988
			AU	4943085 A	05-06-1986
			BR	8505998 A	19-08-1986
			CA	1268316 A1	01-05-1990
			DK	554885 A	31-05-1986
			EP	0183387 A2	04-06-1986
			JP	61132506 A	20-06-1986
			US	RE33009 E	01-08-1989
			US	4695642 A	22-09-1987
			ZA	8508122 A	24-06-1987
EP 0322013	A	28-06-1989	IT	1223582 B	29-09-1990
			AT	86886 T	15-04-1993
			DE	3879433 D1	22-04-1993
			DE	3879433 T2	19-08-1993
			EP	0322013 A2	28-06-1989
			ES	2040328 T3	16-10-1993
			JP	1212206 A	25-08-1989
US 4717513	A	05-01-1988	CA	1239923 A1	02-08-1988
			DE	3567583 D1	23-02-1989
			EP	0159756 A2	30-10-1985
			JP	1819439 C	27-01-1994
			JP	5032322 B	14-05-1993
			JP	61006107 A	11-01-1986
FR 2813300	A	01-03-2002	FR	2813300 A1	01-03-2002
			AU	8600201 A	04-03-2002
			BR	0113434 A	24-06-2003
			CA	2420323 A1	28-02-2002
			EP	1349807 A1	08-10-2003
			WO	0216264 A1	28-02-2002
			JP	2004506585 T	04-03-2004
			US	2004033186 A1	19-02-2004